

研究简报

聚丁二烯 ^{13}C -NMR 谱图中一个新的共振吸收峰 (T_4)*

周子南 谢德民 张建国 吴钦义 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所)

最近解析锂系和铁系含乙烯基聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图, 发现并确认了一个新的共振吸收峰. 即聚丁二烯反式 1,4-序列的第四峰, 简称 T_4 峰.

Furukawa 等^[1]对钼系和章哲彦等^[2]对铁系等二元聚顺-1,4-1,2-丁二烯的研究都指出在聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图上, 有四个谱峰属于顺 1,4-序列. 本文给出其化学位移分别是 25.0, 27.4, 32.8 和 33.6ppm. 聚丁二烯大分子链中的反式 1,4-序列具有和顺式 1,4-序列相对应的结构, 它也应四个谱峰. 本文给出它们的化学位移分别是 30.1, 32.8, 38.3 和 39.0ppm. Suman 和 Werstler^[3] 提供的数据是 30.2, 32.8 和 38.3ppm.

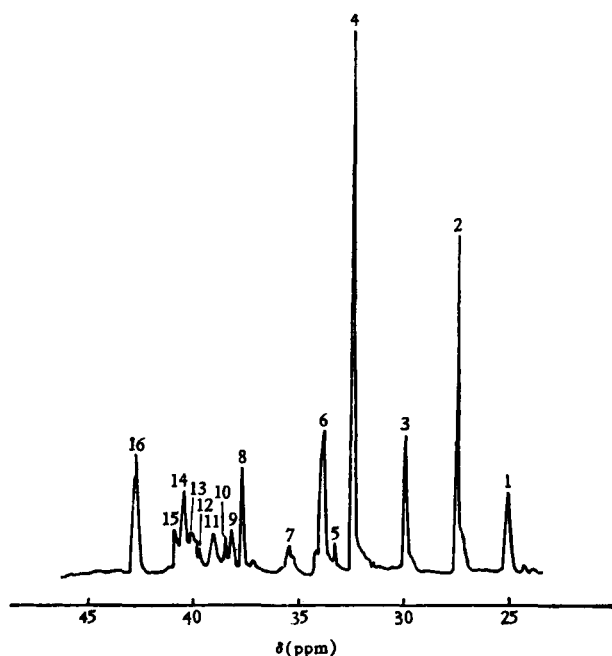
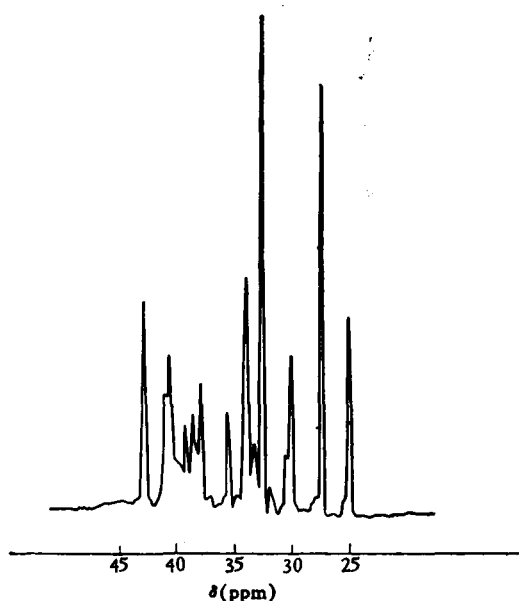
图1 锂系聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 脂肪碳区扩展谱图

图1和图2分别是锂系和铁系中含乙烯基聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图. 图中各谱峰由高场到低场逐个编号. 由图可见峰10即 T_4 峰. 首先, 由低乙烯基聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图, 很容易确认化学位移为 38.3ppm 的峰8即是反式 1,4-序列的第三峰, T_3 峰. 其次,

* 1981年10月26日收到.

图2 铁系聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 脂肪碳区扩展谱图

由高乙烯基聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图可知, 化学位移为 38.6ppm 的谱峰代表了典型的 1,2-序列, 与图 1 和图 2 的峰 9 相一致。Mochel^[4], Clague 等^[5], Suman 和 Werstler^[3] 关于聚丁二烯及其低分子模型化合物的 ^{13}C -NMR 研究都一致指出, 当聚丁二烯分子链 1,4-单元中的脂碳构型由顺式转变为反式的时候, 其化学位移向低场方向移动 5.3—5.4ppm。这一实验规律在本工作中同样得到了遵循。在图 2 中量度峰 5 和峰 10 之间化学位移间距是 5.4ppm。

分析聚丁二烯的序列结构使我们认识到, T_4 峰的出现与否强烈地受到邻近 1,2 单元的影响。如果反式 1,4-单元的近邻只键合一个 1,2-单元, 则只能贡献 T_3 峰。只有它近邻键合两个或两个以上 1,2-单元时, 便有 T_4 碳核和 T_4 峰产生。如图 3 所示。

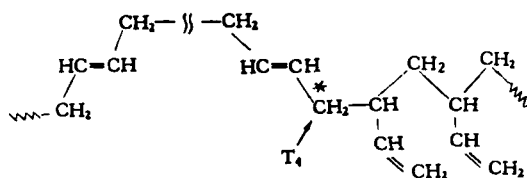


图3 聚丁二烯分子链中的一个反式 1,4-序列

在图 1,2 中, T_4 峰两邻峰 9 和 11 属于 1,2-序列。由上述已知, 当分子链中 1,2-单元含量低时, 仅有 T_3 峰而无 T_4 峰。然而当 1,2-单元含量过高时, 由于两邻的峰 9 和峰 11 强度高, 又会覆盖 T_4 峰。因此, 只有当反式 1,4-和 1,2-单元的含量适宜时, T_4 峰有较大的强度, 在谱图中清晰可见。

致谢 唐学明先生、王凤江同志提供聚丁二烯试样, 孝延文同志测试 ^{13}C -NMR 谱, 在此谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] Furukawa, J., Kabayashi, E., Katsuki, N. and Kawagoe, T., *Makromol. Chem.*, **175**, 237 (1974).
- [2] 章哲彦、周子南、马惠敏, 待发表.
- [3] Suman, P. T. and Werstler, V. V., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1963 (1975).
- [4] Mochel, V. D., *J. Polym. Sci.*, **10**, 1009 (1972).
- [5] Clague, A. D. H., Van Broekhouen, J. A. M. and Blaauw, L. P., *Macromolecules*, **7**, 348 (1974).

A NEW PEAK (T_4) OF THE ^{13}C -NMR SPECTRUM OF POLYBUTADIENE

Zhou Zinan, Xie Demin, Zhang Jianguo, Wu Qinyi and Feng Zhiliu*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new peak at 39.0 ppm in the ^{13}C -NMR spectrum of polybutadiene (PBD) was discovered. This peak is assigned to the fourth trans peak (T_4) of trans 1, 4-sequence marked with an asterisk as shown in Fig. 3 in the text.

The occurrence of T_4 carbon nuclei is strongly affected by their neighboring 1, 2-units. So long as both contents of trans 1, 4- and 1, 2-units reach their proper amount, the peak (T_4) will appear in the ^{13}C -NMR spectrum of PBD.

* Formerly E. T. L. Voong and Voong Tse-lien.